

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

УДК \_\_\_\_\_

Зеленина  
Мария Сергеевна

Структурные, электронные и магнитные  
свойства оксида цинка, легированного  
переходными  $3d$ -элементами

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук  
по специальности 1-41 80 03 Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)

Научный руководитель  
Стемпичкий Виктор Романович  
кандидат технических наук, доцент

Минск 2016

## КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования электронных характеристик соединения ZnO определяется перспективами его применения в качестве материала структурных элементов приборов микро-, нано-, оптоэлектроники, солнечных элементов.

ZnO обладает интересными электрофизическими и оптическими свойствами, а так же оксид цинка является материалом, проявляющим высокотемпературный ферромагнетизм. Всё это в совокупности с малой стоимостью ZnO делает его перспективным материалом для приборов спинтроники и сенсорики.

Оксид цинка, будучи широкозонным полупроводником с энергией связи экситона 60 мэВ при комнатной температуре, высокой температурой плавления и теплопроводностью, фоточувствительностью, пьезо- и пирозэффектом, химической стабильностью, биологической совместимостью, интересными ферромагнитными свойствами рассматривается как перспективный материал для использования в качестве прозрачного проводящего оксидного материала, а также для изготовления компонентов спинтроники и сенсорики.

За последние десять лет было проведено огромное число экспериментальных исследований с целью выявления ферромагнетизма у ZnO и уже не раз удавалось получить соединения на основе оксида цинка с температурой Кюри выше комнатной. Однако, результаты, полученные исследователями, не сводятся к единому выводу. Таким образом, возникает необходимость в выявление физических особенностей свойств кристаллов ZnO с точечными дефектами для поиска условий и параметров оптимальной технологии создания материалов с требуемыми функциональными свойствами.

Для реальных экспериментов по исследованию свойств наноструктурных объектов требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. В этих условиях особую роль приобретает моделирование наномасштабных объектов. Моделирование из первых принципов осуществляется для небольших молекулярных систем с числом атомов 10-500 и является мощным инструментом для определения электрофизических свойств исследуемых систем. Описание моделируемого объекта строится на языке волновых функций. Целевыми функциями являются электронный энергетический спектр, собственные функции и плотность электронных состояний изолированного кластера при фиксированном положении ядер, потенциальная энергия системы с учетом электронно-ядерных подсистем. Такие исследования в последнее время получили широкое распространение, поскольку, при правильном построении модели, они дают возможность получать достоверные результаты с

меньшими затратами по сравнению с проведением дорогостоящих экспериментов.

Работа проводилась в рамках ГБЦ «Изучение структурных, электронных и магнитных свойств дефектных соединений ZnO и ZnSnAa<sub>2</sub>, легированных переходными 3d – элементами посредством *ab-initio* (из первых принципов) моделирования».

*Цель* диссертационной работы: изучить структурные, электронные и магнитные свойства дефектного соединения ZnO, легированного переходными 3d-элементами (атомами переходных элементов (металлов) четвертого периода таблицы элементов, в которых содержатся электроны на *d*-орбиталях) посредством *ab initio* (из первых принципов) моделирования.

Для достижения цели работы поставлены следующие *задачи*:

- методами квантовой механики определить структурные характеристики кристалла ZnO, легированного переходными 3d-элементами;
- выполнить *ab initio* расчеты электронных и магнитных характеристик указанных соединений с использованием компьютерных вычислительных систем, провести анализ полученных результатов;
- исследовать особенности, приводящие к ферромагнитному состоянию исследуемых структур.

*Объектом* исследования является дефектная структура оксида цинка с примесями переходных металлов в узлах кристаллической решетки.

*Предметом* исследования являются, структурны, электронные и магнитные характеристики ZnO.

На защиту выносятся следующее *положение*:

1. Наличие в структуре оксида цинка дефектов в виде вакансий цинка и внедренных атомов кислорода приводит к возникновению атомных магнитных моментов, локализованных на *p*-орбиталях атомов кислорода, находящихся вблизи дефекта, что связано со значительными зарядовыми и спиновыми перераспределениями.
2. Оксид цинка проявляет магнитные свойства при наличии дефекта типа "граница зерна" для угла разориентации поликристаллов (зерен) до 10 градусов; легирование оксида цинка переходными металлами приводит к возникновению ферромагнитных свойств для примесей Sc, Mn, Fe, Co, Cu и антиферромагнитных свойств для Ni.

По материалам диссертации опубликовано и подготовлено к опубликованию 16 работ. Из них 3 статьи в научном журнале, 9 статей в сборниках материалов научных конференций, 4 тезиса доклада. Получено 2 акта внедрения в учебный процесс.

Диссертационная работа состоит из титульного листа, содержания, введения, трех глав, заключения и списка использованных источников из 43 наименований. Полный объем диссертационной работы составляет 80 страниц, в том числе \_\_ таблиц – в объеме \_\_ страниц и \_\_ рисунков – в объеме \_\_ страниц.

Библиотека БГУИР

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен анализ современного состояния исследований материалов на основе оксида цинка, легированных переходными металлами.

**Вторая глава** содержит в себе краткое описание сущности и основных уравнений методов компьютерного квантово-механического моделирования кристаллических систем, в частности метода теории функционала электронной плотности, метода Кона-Шэма, а также описание основных вычислительных алгоритмах, используемых в программном пакете VASP.

В **третьей главе** представлены результаты моделирования оксида цинка с собственными дефектами (внедрения и вакансии атомов кислорода и цинка), представлены электронные и магнитные характеристики оксида цинка, который имеет в своем составе атомы переходных металлов (скандий, марганец, железо, кобальт, медь и никель). Проведено исследование магнитных характеристик дефекта типа «граница зерна».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведения научных исследований по теме магистерской диссертации получены следующие основные результаты:

- определены оптимальные параметры режимов квантово-механического моделирования фундаментальных электронных, магнитных и структурных свойств сильно коррелированных систем на основе ZnO, обеспечивающие сокращение затрат машинного времени при проведении расчетов в программном пакете VASP;
- исследованы в серии компьютерных расчетов подходы к моделированию методами функционала электронной плотности, на основе примитивной ячейки бездефектного кристалла ZnO. Определено эффективное значение корректирующего коэффициента Хаббарда, применяемого в VASP для валентных электронов, в частности для 3d электронов атомов цинка  $U = 7$  эВ, для 2s электронов атомов кислорода  $U = 0$  эВ;
- рассчитаны энергетические спектры для трех структурных модификаций бездефектного кристалла оксида цинка: для природной модификации – вюрцит, и для двух случаев кубической сингонии (каменная соль и сфалерит). Для всех трех случаев вид зонных диаграмм соответствует широкозонному полупроводнику с прямозонным переходом. Показано, что бездефектный кристалл ZnO не обладает ферромагнитными свойствами;
- исследовано влияние собственных точечных дефектов и дефектов типа «граница зерна» на возникновение локального магнитного момента в структуре ZnO с гексагональной сингонией. Выявлено, что суммарный (полный) магнитный момент, отличен от нуля в случаях вакансии цинка ( $V_{Zn}$ ) либо при наличии внедренного атома кислорода ( $Io$ ). Показано, что в случае собственных дефектов весь магнитный момент локализован на p-орбиталях атомов кислорода, находящихся вблизи дефекта. Исследование магнитных свойств возникающих на границе зерна пленки оксида цинка позволило установить отсутствие зависимости магнитных свойств от угла разориентации. Таким образом, в данном случае магнитный момент определяется дефектами, случайным образом возникшими на границе раздела двух поликристаллов при росте пленки;
- исследованы системы на основе оксида цинка, легированного примесями переходных металлов. Определение магнитного состояния системы выполнено на основе ее энергетических показателей: основное магнитное состояние системы соответствует минимальному значению энергии;
- показано, что системы, в которых примесные кластеры Sc образуют линейную конфигурацию более устойчивы, чем кластеры с конфигурацией

окружности. В системах с примесными кластерами Mn ситуация обстоит обратным образом: наиболее устойчивы системы с кластерами конфигурации окружности. С увеличением размера кластера полная энергия системы на формульную единицу увеличивается, из чего следует, что стабильность структуры уменьшается для обоих видов примесных кластеров;

- показано, что зависимость магнитного момента системы ZnO:Sc от размера примесного кластера имеет прямопропорциональный характер, а наличие в структуре ZnO примесных атомов Sc никак не влияет на ферромагнитное состояние системы. В случае с Ni и Fe магнитный момент монотонно возрастает с количеством внедряемых атомов, в случаях с Co и Cu при переходе от трех к четырем внедряемым атомам на суперячейку наблюдается понижение значения магнитного момента. Причем существование кластеров из трех и четырех атомов Cu и четырех атомов Co энергетически не выгодно в случае заданного ферромагнитного состояния. ZnO:Fe(3,13), ZnO:Co(2,34) обладают наибольшими магнитными моментами при этом каждая в своем классе является самой стабильной среди изучаемых систем. В случае с ZnO легированным Ni формируется антиферромагнитное упорядочение;
- исследованы характеристики совокупности дефектов ZnO: с замещением атома цинка атомом хрома в узле кристаллической решетки и с собственными точечными дефектами (вакансиями кислорода и цинка). Установлено, что вакансия цинка уменьшает полный магнитный момент системы по сравнению со структурой, где в качестве дефекта выступает только хром;
- установлена зависимость электронных спин-зависимых свойств кристалла ZnO от внешней упругой деформации. Напряженный оксид цинка не проявляет аномальных свойств. С ростом давления значение энергетического зазора увеличивается пропорционально. Исследование проводилось с учетом и без учета коэффициента Хаббарда в аппроксимации локальной плотности. Качественно зависимость имеет одинаковый характер для всех случаев. Выявлено расщепление вырожденных энергетических зон для ZnO, напряженного по оси симметрии.

Дальнейшие исследования предполагают изучение деформированного оксида цинка, в состав которого входят атомы переходных металлов, а также рассмотрение гетероструктур на основе графеноподобного оксида цинка.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

[1-A] O. Kozlova, Ab initio simulation of two-dimensional MoS<sub>2</sub> with vacancy clusters using GRID technologies / O. Kozlova, M. Zelenina // J. Materials Physics and Mechanics – 2014. - 20.– No 1. – P. 51-55.

[2-A] Зеленина, М. С. Моделирование электронных и магнитных свойств низкоразмерных материалов с использованием первопринципных методов / М. С. Зеленина, О. А. Козлова // Доклады БГУИР. - №8(6). – 2014. - С.

[3-A] M. Zelenina, Magnetic properties simulation for the grain boundary of zinc oxide film / M. Zelenina, O. Kozlova // 57 th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences: Open Readings. - Vilnius, 2014 - P. 135.

[4-A] Зеленина, М. С. Компьютерное моделирование магнитных свойств наноструктурированного оксида цинка / М. С. Зеленина, О. А. Козлова // ФКС: материалы XXII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. / ГрГУ – Гродно, 2014. – С. 20-22.

[5-A] Зеленина, М. С. Ферромагнетизм наноструктурированного оксида цинка / М. С. Зеленина, О. А. Козлова, В.Р. Слемпицкий, В.В. Баркалин // Международная научно-техническая конференция приуроченной к 50-летию МРТИ-БГУИР в 2 ч./ Минск, 2014. – Ч. 1. – С. 47-49.

[6-A] Слемпицкий, В. Р. Исследования в области компьютерного моделирования свойств перспективных материалов и технологических процессов микро- и нанoeлектроники / В. Р. Слемпицкий, М. С. Зеленина, О. А. Козлова // Сборник материалов Белорусско-Литовской биржи деловых контактов «Тенденции интеграции образования, науки и бизнеса». / Минск, 2014. – С. 88-90.

[7-A] Зеленина, М. С. Фундаментальные электронные свойства ZnO / М. С. Зеленина, О. А. Козлова // Сборник материалов научно-технической конференции БНТУ "Нанотехнологии и наноматериалы, интеллектуальные и сенсорные системы". / БНТУ. - Минск, 2014

[8-A] Оруджев, Г. Влияние вакансий и легирования ванадием на магнитные свойства ZnSnAs<sub>2</sub>/ Г. Оруджев, С. Гусейнова, В. Джафарова, С. Садыгова, Козлова О. А., Стемпицкий В.Р. М. Зеленина // Тезисы докладов 1-ой Азейрбайджано-Беларусской международной конференции 21-22.10.2014. Баку. / Фонд развития науки. - Баку,2014. – С. 12-15.

[9-A] Скачкова, В. А. Магнитные свойства ZnO, легированного переходными металлами (Co, Fe, Ni, Cu) / В. А. Скачкова, М. С. Зеленина, О. А. Козлова // Матриалы XXIII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», Гродно, 16 апреля 2015 г. / Гр. гос. ун-т им. Я. Купалы; редкол. В. Г. Барсуков [и др.]. - Гродно, 2015. - С. 135-136.

[10-A] Zialenina, M. Magnetic properties of transition-metal-doped ZnO // M. Zialenina, V. Skachkova, V. Kozlova // 58<sup>th</sup> Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences: Open Readings 2015, Vilnius, Lithuania, March 24-27, 2015 / Students' Scientific Association, Faculty of Physics, Vilnius University. - Vilnius, 2015. - P. 224.

[11-A] Tamuliene, J, Ab initio studies of silver precursor for FEBID: Ag(1,1,1,5,5,5, hexafluoropentanedionato)(PMe<sub>3</sub>) and Ag(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / J. Tamuliene, M. Zialenina // Proc. of 10<sup>th</sup> International Conference ITELMS'2015, Technologija, Kaunas.2015, Lithuania P 286 – 289

[12-A] Zialenina, M., Ab Initio investigation of cesium monoxide of CsO and CsO<sup>+</sup> / M. Zialenina, V. Kellö, I. Černušák // ŠTUDENTSKÁ VEDECKÁ KONFERENCIA PriF UK 2015, Zborník recenzovaných príspevkov, 22. apríl 2015 Bratislava, Slovenská republika - P. 1171-1176

[13-A] Zialenina, M. Quantum mechanic investigations stability of the Co<sub>18</sub>O<sub>n</sub> (n=1, 2, ...10) nanoparticles / M. Zialenina, V. Stempitsky, O. Kozlova // Proc. of the 16th Int. Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations (NDTCS) - 2015, Grodno, Belarus, 22-25 September 2015. – P. 2.

[14-А] Боровик, А. М. Компьютерное моделирование свойств перспективных материалов, проектирование и оптимизация технологических процессов и приборных структур микро- и нанoeлектроники / А. М. Боровик, М. С. Зеленина, О. А. Козлова, И. Ю. Ловшенко, В. А. Скачкова, В. Р. Стемпицкий // Сборник материалов Белорусско-Прибалтийский Форум «Сотрудничесво-катализатор инновационного» – Минск, БНТУ, 2015. – С. 49-50.

[15-А] Зеленина, М. С. Магнитные свойства ZnO, легированного переходными металлами (Co, Fe, Ni, Cu) / В. А. Скачкова, М. С. Зеленина, О. А. Козлова // Матриалы XXIV международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», Гродно, 16 апреля 2015 г. / Гр. гос. ун-т им. Я. Купалы; редкол. В. Г. Барсуков [и др.]. - Гродно, 2015. - С. 135-136

[16-А] Зеленина, М. С. Моделирование из первых пинципов магнитных свойств ZnO:X(Sc, Mn) / В. А. Скачкова, М. С. Зеленина, О. А. Козлова // Матриалы XXIV международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», Гродно, 16 апреля 2016 г. / Гр. гос. ун-т им. Я. Купалы; редкол. В. Г. Барсуков [и др.]. - Гродно, 2016. - С. 132-133